

改性凹凸棒石黏土对乙二醇装置副产二乙二醇脱色研究

钟东文¹, 钱俊峰^{2*}, 肖树萌¹

(1. 中国石油化工股份有限公司茂名分公司, 广东 茂名 525000; 2. 常州大学, 江苏 常州 213164)

摘要:采用改性凹凸棒石黏土脱色剂对茂名石化乙二醇装置副产二乙二醇进行脱色研究, 考察了制备凹凸棒石黏土脱色剂的酸类型和用量、活性组分和加入量、焙烧温度, 以及采用固定床吸附脱色时的空速和温度对脱色效果的影响。结果表明: 利用质量分数为4%盐酸酸化, 加入3%的硝酸铁活性组分, 在550℃下焙烧得到的脱色剂, 在吸附空速为0.8 h⁻¹, 脱色温度为50℃条件下对副产二乙二醇进行脱色, 脱色率达到96.7%。通过吸附饱和和试验发现, 1体积的脱色剂可以处理400体积的副产二乙二醇, 表明了该改性凹凸棒石黏土对副产二乙二醇具有良好的吸附脱色效果。

关键词:凹凸棒石黏土; 副产二乙二醇; 脱色剂

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)04-0093-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.04.022

Decolourization of diethyleneglycol from by-product of glycol unit by modified attapulgite clay

ZHONG Dong-wen¹, QIAN Jun-feng^{2*}, XIAO Shu-meng¹

(1. Sinopec Maoming Petrochemical Company Ltd., Maoming 525000, China;

2. Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A decolorant, modified attapulgite clay, is prepared for refining diethyleneglycol from by-product of glycol unit. The factors affecting diethyleneglycol decoloration rate are investigated, including the type and amount of acid, active component, calcination temperature for decolorant preparation and space velocity and temperature of the fixed. The results show the decoloration rate can reach 96.7% when the decolorant is prepared under the following conditions: 4% of hydrochloric acid, 3% of Fe(NO₃)₃ active component and 550℃ of calcination temperature and the decoloration is carried out with 20 mL of decolorant in fixed bed, 0.8 h⁻¹ of velocity and 50℃ of decoloration temperature. Moreover, diethyleneglycol through adsorption saturation test shows that 1 volume of decolorizing agent can handle 400 volume of by-product, which suggests good adsorptive decolorization performance of the modified attapulgite clay for refining diethyleneglycol.

Key words: attapulgite clay; by-product diethyleneglycol; decolorant

由于环氧乙烷良好的市场效益, 国内众多生产企业都在争相追逐其建设和投产, 由于环氧乙烷装置都与乙二醇联产, 企业为了达到最佳经济效益, 必须根据市场情况及时调整环氧乙烷和乙二醇两者间的生产比例^[1-3]。中国石化茂名分公司一直在摸索提高乙二醇装置中环氧乙烷的生产比例, 通过技术改造和生产优化, 环氧乙烷产品产量达到了300 t/d, 创造了较好的经济效益。但装置原设计8万 t/a 当量环氧乙烷, 经过数次扩能改造, 目前装置能力为13.3万 t/a 当量环氧乙烷, 环氧乙烷精制系统能力达到10.8万 t/a, 由于整个装置产品结构中环氧乙烷产品所占比重较高, 造成乙二醇装置副产二乙二醇具有一定的颜色, 达不到优品或一级品指标, 直接进入市场, 将影响乙二醇装置的综合经济效益, 因此, 如何改善乙二醇装置副产二乙二醇的颜色势在必行。

凹凸棒石黏土是一种含水的富镁铝硅酸盐的具有链层状结构的黏土矿物, 其结构具有纤维状的结晶习性和平行的解理, 并且内部充满与纤维延长方向相一致的隧道微孔, 具有较大的比表面积, 在石油化工、能源、废水处理以及医药食品等领域具有广泛应用, 是一种具有强吸附能力的优质吸附材料^[4-8]。笔者利用江苏盱眙地区的凹凸棒石黏土, 通过对其进行改性, 将其作为脱色剂应用于茂名石化乙二醇装置副产二乙二醇的脱色研究, 从而确定利于改性凹凸棒石黏土精制二乙二醇脱色剂的最佳制备及工艺条件。

1 材料与方法

1.1 原料、试剂和仪器

二乙二醇, 茂名石化乙二醇装置副产; 凹凸棒石黏土, 盱眙县中材凹凸棒石黏土有限公司生产; 其余

收稿日期: 2016-01-21

作者简介: 钟东文(1966-), 男, 本科, 高级工程师, 主要从事公司发展规划和科研项目研究管理工作, zhongdw.mmsh@sinopec.com; 钱俊峰(1980-), 博士, 助理研究员, 主要从事工业催化及化学工程方面的研究, 通讯联系人, qianjunfeng@cczu.edu.cn。

所有试剂均为分析纯,所用水为蒸馏水。

电热鼓风干燥箱,苏海供热设备有限公司生产;集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司生产;电热恒温水浴锅,郑州长城科工贸有限公司生产;粉末压片机,天津市科器高新技术公司生产;FA2004N 电子分析天平,上海精密科学仪器有限公司生产;721W 数显型分光光度计,上海光学仪器五厂有限公司生产;全自动比表面积及孔隙度分析仪,美国 Micromeritics 公司生产。

1.2 脱色剂制备

采用一定浓度的酸溶液将凹凸棒石黏土于一定温度下进行酸化处理,去除部分杂质和不溶物,静置一定时间后用蒸馏水洗涤至 pH 为中性,抽滤,滤饼于 105℃ 烘干,冷却至室温后磨成粉。将活性组分按照上述酸化后凹凸棒石黏土质量分数的 1% ~ 5% 进行添加复配并混合均匀,然后加入一定量的蒸馏水进行黏合,105℃ 烘干后放入马弗炉中进行焙烧,焙烧结束冷却后碾磨成粉,然后用压片机进行压片,筛选 20 ~ 30 目即得所需脱色剂。

1.3 吸附脱色评价实验

在固定床吸附脱色柱中装入 20 mL 上述制得的脱色剂产品,控制不同的流速和吸附温度,对副产乙二醇进行常压过柱吸附脱色。利用分光光度计分别测定脱色前溶液的吸光度 E_0 和经过固定床吸附床层脱色后溶液的吸光度 E_1 ,两者之差与 E_0 的比值即为该试样的脱色率。

2 结果和讨论

2.1 不同类型酸处理对凹凸棒石黏土脱色效果的影响

将凹凸棒石黏土分别采用 3% 的 CH_3COOH 、 H_3PO_4 、 HCl 和 H_2SO_4 的酸溶液进行处理,考察不同类型酸处理对凹凸棒石黏土微观结构及对乙二醇的脱色率的影响,实验结果如表 1 所示。

表 1 不同类型酸处理后凹凸棒石黏土微观结构及脱色变化

样品	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	PZ/ nm	脱色率/ %
原土	296	0.078	7.46	43.8
CH_3COOH	257	0.072	8.73	52.4
H_2SO_4	235	0.052	11.43	60.8
H_3PO_4	246	0.064	11.76	65.4
HCl	232	0.058	14.86	73.6

由表 1 可见,凹凸棒黏土采用不同类型的酸处理后,比表面积和孔体积都呈现变小趋势,这是因为酸溶液中的 H^+ 取代了凹凸棒黏土八面体层内的 Mg^{2+} 等金属离子,从而导致八面体的溶解,进而影响四面体结构的塌陷;但酸溶液的处理导致凹凸棒黏土孔径都有一定的增大,主要原因是酸处理可以疏通孔通道,去除凹凸棒石黏土棒晶间的碳酸盐杂质和粘结物,其中采用 HCl 溶液处理后孔径增加最大。采用不同类型的酸处理后,脱色率都有一定的

(上接第 92 页)

- [3] Masato Kouzu, Atsuko Nakagaito, Jyu-suke Hidaka. Pre-esterification of FFA in plant oil transesterified into biodiesel with the help of solid acid catalysis of sulfonated cation-exchange resin[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 405: 36 - 44.
- [4] Lakhya Jyoti Konwar, Paivi Maki-Arvela, Eero Salminen, et al. Towards carbon efficient biorefining: Multifunctional mesoporous solid acids obtained from biodiesel production wastes for biomass conversion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176/177: 20 - 35.
- [5] Okamura M, Takagaki A, Toda M, et al. Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon[J]. Chem Mater, 2006, 18(13): 3039 - 3045.
- [6] 周丽娜, 刘可, 华伟明, 等. 碳基磺酸化固体酸材料的制备及其催化性能[J]. 催化学报, 2009, 30(3): 196 - 200.
- [7] Chantamane Poonjarernsilp, Noriaki Sanoa, Hajime Tamon. Hydrothermally sulfonated single-walled carbon nanohorns for use as solid catalysts in biodiesel production by esterification of palmitic acid[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 147: 726 - 732.
- [8] Chinmay A Deshmane, Marcus W Wright, Abdessadek Lachgar, et

al. A comparative study of solid carbon acid catalysts for the esterification of free fatty acids for biodiesel production. Evidence for the leaching of colloidal carbon[J]. Bioresource Technology, 2013, 147: 597 - 60.

- [9] Iryanti Fatyasari Nata, Chairul Irawan, Primata Mardina, et al. Carbon-based strong solid acid for cornstarch hydrolysis[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2015, 230: 163 - 168.
- [10] 孟冠华, 李爱民, 张全兴. 活性炭的表面含氧官能团及其对吸附影响的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2007, 23(1): 88 - 94.
- [11] Jihye Ryu, Young-Woong Suh, Dong Jin Suh, et al. Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds[J]. CARBON, 2010, 48: 1990 - 1998.
- [12] Suwannakarn K, Lotero E, Ngaosuwan K, et al. Simultaneous free fatty acid esterification and triglyceride transesterification using a solid acid catalyst with in situ removal of water and unreacted methanol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(6): 2810 - 2818.
- [13] Di Serio M, Tesser R, Pengmei L, et al. Heterogeneous catalysts for bioiesel production[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(1): 207 - 217. ■

增加,采用 HCl 溶液处理后,乙二醇脱色率增加最明显,达到 73.6%,因此,确定以 HCl 酸溶液对凹凸棒石黏土进行处理。

2.2 不同质量分数盐酸处理凹凸棒石黏土对副产乙二醇脱色效果的影响

在固定床吸附脱色柱中装入 20 mL 用一定质量分数盐酸处理过的凹凸棒石黏土脱色剂,脱色剂焙烧温度为 500℃,对副产乙二醇进行常压过柱吸附脱色,控制脱色温度为 50℃,脱色空速为 1.0 h⁻¹,考察不同质量分数盐酸处理的凹凸棒石黏土对副产乙二醇脱色效果的影响,结果如图 1 所示。

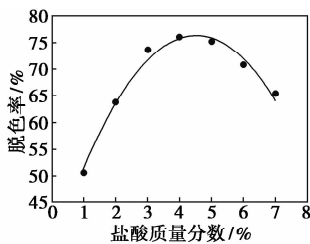


图 1 不同质量分数盐酸对凹凸棒黏土脱色效果的影响

从图 1 可以看出,随着盐酸质量分数的逐渐增加,乙二醇脱色率先增加后减小,这是因为盐酸质量分数太低起不到活化作用,而质量分数过高凹凸棒石黏土八面层中的金属离子被大量氢离子置换,导致矿物晶体表面结构发生改变,因此,选择质量分数为 4% 的 HCl 酸化较合适。

2.3 活性组分及用量对凹凸棒石黏土脱色效果的影响

在凹凸棒石黏土中适当加入活性组分可以形成不同的活性中心,从而提高脱色剂的脱色效果,相关研究表明, MgCl₂、AlCl₃、Fe(NO₃)₃、MnSO₄ 等对提高吸附剂的脱色性能具有较好的效果^[9],采用质量分数为 4% 的 HCl 酸化处理凹凸棒石黏土脱色剂,添加活性组分的质量为凹凸棒石黏土质量的 2%,脱色剂焙烧温度为 500℃,利用制备得到的脱色剂对副产乙二醇进行吸附脱色,控制脱色温度为 50℃,脱色空速为 1.0 h⁻¹,考察添加不同活性组分的凹凸棒石黏土脱色剂的脱色性能,实验结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,脱色效果最好的是添加 Fe(NO₃)₃ 的凹凸棒石黏土,因此,选取 Fe(NO₃)₃ 作为活性组分。

表 2 添加不同活性组分对凹凸棒石黏土的脱色效果

活性组分	原土	MgCl ₂	AlCl ₃	Fe(NO ₃) ₃	MnSO ₄
脱色率/%	76.0	78.4	77.3	84.6	79.3

同时考察了 Fe(NO₃)₃ 活性组分质量分数对副产乙二醇脱色效果的影响,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着活性组分质量分数的增加,脱色率呈上升趋势;当活性剂质量分数超过 3% 时,脱色率趋于稳定,所以,选取添加活性组分的质量分数为 3%。

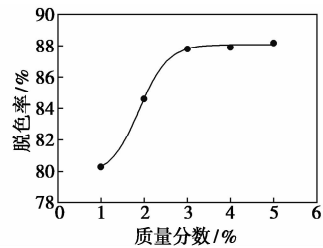


图 2 Fe(NO₃)₃ 活性组分质量分数对凹凸棒石黏土脱色效果的影响

2.4 焙烧温度对凹凸棒石黏土脱色效果的影响

适宜的焙烧温度可以改变凹凸棒石黏土的表面特性,提高凹凸棒石黏土的吸附性能^[10]。采用质量分数为 4% 的 HCl 酸化处理凹凸棒石黏土脱色剂,添加 Fe(NO₃)₃ 活性组分的质量为凹凸棒石黏土质量的 3%,制备得到的脱色剂对副产乙二醇进行吸附脱色,控制脱色温度为 50℃,脱色空速为 1.0 h⁻¹,考察不同焙烧温度下得到的凹凸棒石黏土脱色剂的脱色性能,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,脱色率随着焙烧温度的提高先逐渐增加,当焙烧温度超过 550℃ 时,乙二醇脱色率又开始下降,原因是焙烧温度过高,凹凸棒石晶体开始变形弯曲,并转变为无定型态,因此,确定凹凸棒石黏土脱色剂的焙烧温度为 550℃。

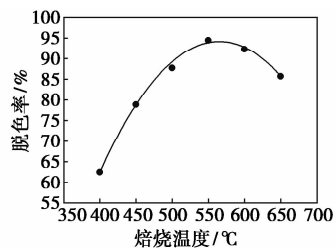


图 3 焙烧温度对凹凸棒石黏土脱色效果的影响

2.5 空速及脱色温度对凹凸棒石黏土脱色效果的影响

空速大小影响着凹凸棒石黏土对副产乙二醇脱色的吸附平衡,空速过大即副产乙二醇在固定床中的停留时间过短,乙二醇中的有色杂质不能完全被凹凸棒石黏土吸附就直接流过吸附剂床层。在固定床中装入 20 mL 制备的凹凸棒石黏土吸附

剂,在吸附温度为 50℃ 条件下,考察脱色空速对凹凸棒石黏土脱色效果的影响,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着空速的逐渐减小,二乙二醇脱色率显著提高。这是由于空速的降低,保证了二乙二醇在吸附剂床层有足够的停留时间,二乙二醇中的有色杂质和吸附剂能充分接触达到吸附平衡,当空速为 0.8 h⁻¹时,脱色率达到 96.7%,继续降低空速脱色率提高不明显。

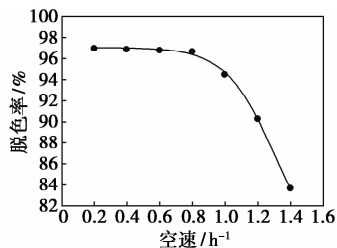


图4 空速对凹凸棒石黏土脱色效果的影响

在吸附空速为 0.8 h⁻¹条件下,考察了脱色温度对凹凸棒石黏土的脱色效果的影响,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,随着脱色温度的上升,副产二乙二醇的脱色率先上升,50℃时脱色率达到最大值,此后提高温度基本保持不变。这是因为温度较低时,二乙二醇的黏度比较高,从而体系传质速度慢,使得脱色剂对色素的吸附力下降,效果相对不理想,因此,综合考虑选择脱色温度为 50℃。

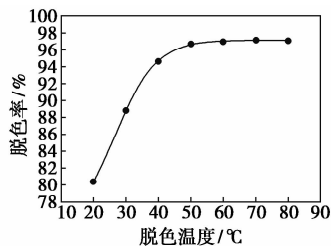


图5 脱色温度对凹凸棒石黏土脱色效果的影响

2.6 改性凹凸棒石黏土脱色剂对副产二乙二醇吸附饱和和试验

在固定床中放入 20 mL 质量分数为 4% 的 HCl,添加质量分数为 3% 的 Fe(NO₃)₃ 活性组分,在 550℃ 条件下焙烧得到的凹凸棒石黏土脱色剂,在空

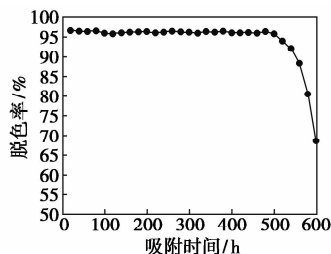


图6 吸附剂吸附饱和和试验

速为 0.8 h⁻¹,脱色温度为 50℃ 条件下进行副产二乙二醇脱色吸附饱和和试验,结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出,随着吸附时间的增加,副产二乙二醇脱色率基本维持在 96% 左右,当吸附时间达到 500 h 后,脱色率开始下降,说明吸附剂已经达到吸附饱和。通过计算得到用 1 体积的脱色剂可以处理 400 体积的副产二乙二醇。脱色剂达到了吸附饱和和状态,表明改性凹凸棒石黏土对副产二乙二醇具有良好的吸附脱色效果。

3 结论

(1) 改性凹凸棒石黏土是一种性能优良的脱色剂,通过实验得到制备副产二乙二醇脱色剂的最佳工艺参数为: HCl 酸化质量分数为 4%,添加 Fe(NO₃)₃ 活性组分的质量分数为 3%,焙烧温度为 550℃,在固定床吸附剂为 20 mL,吸附空速为 0.8 h⁻¹,脱色温度为 50℃ 条件下对副产二乙二醇进行脱色,脱色率达到 96.7%。

(2) 用 1 体积的脱色剂可以处理 400 体积的二乙二醇,表明改性凹凸棒石黏土对副产二乙二醇具有良好的吸附脱色效果。

参考文献

- [1] 戴厚良,姚虎卿,欧阳平凯. 环氧乙烷/乙二醇生产技术现状及发展建议[J]. 现代化工,2005,25(12):11-16.
- [2] 刘宗语. 环氧乙烷/乙二醇生产技术进展[J]. 化工进展,2013,32(6):1214-1219.
- [3] 钱伯章. 环氧乙烷的国内外市场分析[J]. 精细石油化工进展,2012,13(8):45-48.
- [4] 韩志勇,唐凤琳,鹿玲,等. 改性凹凸棒土对地下水中石油烃类吸附的影响[J]. 兰州理工大学学报,2014,40(2):73-77.
- [5] 严永红,孟宗,刘元法. 凹凸棒石脱色过程对油脂挥发性物质影响的研究[J]. 粮食与食品工业,2013,20(3):15-23.
- [6] Li X Y,Zhang D Y,Liu X Q, *et al.* A tandem demetalization - desilication strategy to enhance the porosity of attapulgite for adsorption and catalysis[J]. Chemical Engineering Science,2016,141:184-194.
- [7] Liu Y,Kang Y R,Mu B, *et al.* Attapulgite/bentonite interactions for methylene blue adsorption characteristics from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal,2014,237:403-410.
- [8] 王青宁,宗绪伟,姜瑞雨,等. 凹凸棒黏土脱色剂对 FCC 汽油的脱色[J]. 石油学报,2010,26(5):819-824.
- [9] 孙秀云. 复合凹凸棒土颗粒吸附剂的制备及其脱色性能研究[D]. 南京:南京理工大学,1998.
- [10] 陈天虎,王健,庆承松,等. 热处理对凹凸棒石结构、形貌和表面性质的影响[J]. 硅酸盐学报,2006,(11):1407-1409. ■